

**COMPOSITION WHICH CAN GIVE LOW-STRESS FILM**

**Patent number:** JP7242744  
**Publication date:** 1995-09-19  
**Inventor:** MATSUOKA YOSHIO; others: 01  
**Applicant:** ASAHI CHEM IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08G73/10; G03F7/027; G03F7/038  
- **european:**  
**Application number:** JP19940054771 19940302  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP7242744**

**PURPOSE:** To obtain a photosensitive polyimide precursor useful for obtaining a polyimide coating film having high elongation, excellent durability and water resistance and low residual stress and being capable of giving a high-resolution pattern by selecting a specified polymer.

**CONSTITUTION:** A polymer comprising repeating units represented by formula I (wherein X is a tetravalent group selected from among a group of formula II and other groups; Y is a bivalanet group selected from among a group of formula II and other groups; R is a group of formula IV, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> and CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>; Z is 0 or NH; and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H or CH<sub>3</sub>) and having a concentration of groups of chemical structure V or VI of 0.8mol/kg or above, and a concentration of amide bonds of 3.3-5.0mol/kg and having a concentration of the imide bonds of a polyimide comprising repeating units of formula VII and obtained by thermally curing the above polyamic acid of 5.0-5.7-mol/kg is selected.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242744

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 73/10	NTF			
G 03 F 7/027	514			
7/038	504			
// C 08 F 299/02	MRU			

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全15頁)

(21)出願番号 特願平6-54771

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 松岡 嘉夫

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

(72)発明者 向田 均

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(22)出願日 平成6年(1994)3月2日

(54)【発明の名称】 低応力膜を与える組成物

(57)【要約】

【構成】 ポリアミド酸エステルの化学構造を持ち、特定の感光基濃度、特定のアミド結合濃度を有し、かつ加熱硬化して得られるポリイミド塗膜のイミド結合濃度が特定の範囲にある感光性ポリイミド前駆体及びこれを含む組成物。

【効果】 上記前駆体から残留応力が低く、かつ高解像度のポリイミドのパターンが得られ、このポリイミドは高い伸度を持ち、基材との接着力に優れ、同時に耐水性が高い。

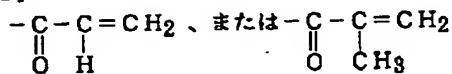
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式〔1〕で示される繰り返し単位を有し、

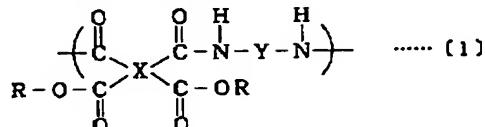
## 【化1】



\*であり、かつアミド結合の濃度が3.3~5.0モル/kgの範囲にあるポリマーであって、これを加熱硬化して得られる下式〔2〕で示される繰り返し単位を有するポリイミドのイミド結合の濃度が5.0~5.7モル/kgの範囲にあることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体。

## 【化2】

で表わされる化学構造基の濃度が0.8モル/kg以上\*



(式中、Xは  または  から選ばれた4価

の基、Yは  または  から選ばれた2価

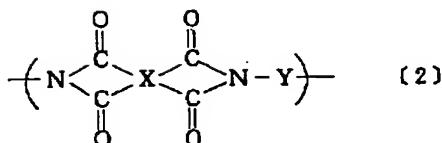
の基、Rは  $-\underset{\substack{| \\ \text{R}_1}}{\text{CH}}-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_2}}{\text{CH}_2}-\underset{\substack{| \\ \text{Z}}} {\text{C}}-\underset{\substack{| \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}_2}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 、  $-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}_3}$ 、

$-\text{C}_2\text{H}_5$ 、  $-\text{C}_3\text{H}_7$  および  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  から選ばれ

た1種あるいは2種以上の基、Zは  $-\text{O}-$  または  $-\overset{\substack{| \\ \text{H}}}{\text{N}}-$ 、  $\text{R}_1$  と

$\text{R}_2$  はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基である。)

## 【化3】



である請求項1記載のポリイミド前駆体。

【請求項4】 (A) 請求項1記載のポリイミド前駆体、(B) 光重合開始剤、及び(C) 溶媒、を含むことを特徴とする感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置、多層配線基板等の電気、電子材料の原料として有用な新規な素材に関し、さらに詳しくは、本発明は良好なパターン形成性を示し、かつ加熱硬化後に得られるポリイミドフィルムが良好な機械物性を示す新しいポリイミド前駆体及びそれからなる感光性組成物に関する。

## 【0002】

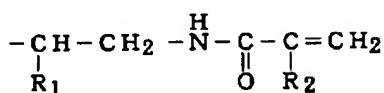
【従来の技術】 ポリイミド樹脂は、その高い熱的及び化学的安定性、低い誘電率及び優れた平坦化能力のため、マイクロエレクトロニクス工業で注目されている材料であり、半導体の表面保護膜、層間絶縁膜、あるいはマルチチップモジュールの材料等に広く使われている。

【0003】 ところで、通常半導体装置の上面等にポリイミド塗膜を所望のパターン状に形成するには、ポリイミド前駆体を加熱により半硬化させた後、一旦フォトレジストのパターンを塗膜上に形成し、これをマスクとしてポリイミド樹脂をエッチングした後、不要となったフォトレジストパターンを剥離し、さらに所定の物性を

(式中、X及びYは前と同じである。)

【請求項2】 Rが、

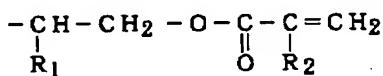
## 【化4】



( $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は前と同じである。) で表わされる基を10~40モル%含む請求項1記載のポリイミド前駆体。

【請求項3】 Rが、

## 【化5】



( $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は前と同じである。) で表わされる基を25~75モル%含み他は  $-\text{CH}_3$ 、  $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、  $-\text{C}_3\text{H}_7$  および  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  からなる群から選ばれた1種あるいは2種以上の基

得るためにポリイミド塗膜を再度熱処理をするという非常に複雑な工程をとっており、各工程での条件出し及び管理が不十分になりやすく物性の再現性等が不十分になるという問題がある。また、該プロセスは間接のバーニングによる解像度が十分に出ず、エッチング時にヒドランジンのような有毒物質を用いる等の好ましくない点も保有するプロセスでもある。

【0004】このため、近年ポリイミド塗膜のパターンを得るのに、ポリイミド前駆体ポリマーに光重合性の感応基を導入したものを用い、これに光開始剤等を添加した感光性組成物の塗膜を光硬化させ、現像処理したのち加熱して感光基成分を除去してポリイミドに変換することによってパターンを得る方法が提案されており、この技術は一般に感光性ポリイミドと呼ばれている。この技術については、例えば「ポリファイル」第27巻第2号第14~18頁に詳細に述べられている。この技術によれば前述の感光性でないプロセスを用いた際の問題点が改良されるので、ポリイミド塗膜のパターンを得る方法として採用が年々拡大している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、半導体装置の上面等のポリイミドのパターンに対する高解像度化の要求が高まって来ている。これは、ひとつには以前の非感光性のポリイミドを用いたプロセスでは解像度があり高くなかったので、それを前提にして半導体装置、プロセスが設計されていたのに対して、感光性ポリイミド用いるようになるとこれよりも高いパターン解像度を持つため、高い解像度のパターンを用いた新しい半導体装置、プロセスが出現してきたことによる。

【0006】例えば、メモリー素子等では製品の収率を上げるためにあらかじめ予備の回路を作つておいて製品を検査後に不要な回路を切るという製造工程をとっているが、従来の非感光プロセスではこれをポリイミドパターンを作る前に行なっていたのに対し、感光性ポリイミドではポリイミドパターンに不要な回路を切るための穴をあけておいてパターン形成後に予備回路を切ることができるので解像度を持っており、予備回路切断がより最終製品に近くなつて製品の収率がさらに向上している。

【0007】このような用途では、素子の高集積化のために回路を切るための穴をより小さくしたいとの要求があり、現在よりもさらに高いパターン解像度を与える感光性ポリイミド前駆体組成物が求められているのである。また、高解像度のパターンを与える感光性ポリイミド前駆体は半導体素子の高集積化、高精度化に対応したプロセスマージンをとりやすく、解像度は高ければ高いほど良いのである。これらの事情はマルチチップモジュール等の他の用途でポリイミドのパターンを作る場合でも同様であり、ポリイミドの厚膜化、配線多層化と配線の高密度化に対応したさらに高い解像度、高精度のポリ

イミドパターンを与えるような感光性ポリイミド前駆体組成物が求められていたのである。

【0008】また、近年、ポリイミド塗膜の機械強度、特に伸度に対する要求もさらに高いものになってきている。これは例えば半導体装置においては、従来はリードフレーム上に半導体チップを置いて接着していたのでポリイミドに応力がかからなかったのに対して、装置の小型化のために半導体チップ上にポリイミドパターンを形成した上にリードフレームを接着するようになってきたことに伴つて、ポリイミド塗膜に高い応力がかかるようになったことによる。またマルチチップモジュール等の用途においても装置の高密度化に伴つて電気的な接続用のピンが小型化され、ピンを付けている面積が小さくなり、相対的に接着部のポリイミド塗膜にかかる応力が大きなものになる。これらのことに対応するため更に伸度の高いポリイミドパターンを与えるような感光性ポリイミド前駆体組成物が求められていたのである。

【0009】また、感光性ポリイミドでは、加熱してポリイミドのパターンを得る工程をとり、高温で基材との間の応力が無くなつた後に室温まで冷却する過程で、基材とポリイミドに熱膨張係数の差によって収縮率が異なることから応力が発生するという現象が一般的には生じる。この残留応力が高いと半導体装置の信頼性、耐久性に問題が生じるため好ましくない。そこでこのキュア後のポリイミドの残留応力が低くなるような感光性ポリイミドが求められていたのである。またポリイミド樹脂は、煮沸試験において機械強度の低下や基材との接着力低下をおこすことが知られており、これは半導体装置等の信頼性の低下につながりかねないので好ましくない。そこでより耐久性の高いポリイミドパターンを与えるような感光性ポリイミド前駆体組成物が求められていたのである。

【0010】以上を要するに、より高伸度で残留応力が低く、かつより耐久性の高いポリイミド塗膜のパターンを高い解像度で与えるという、要望される特性を合わせ持つた新しい感光性ポリイミド前駆体組成物が求められていたのである。感光性ポリイミドと呼ばれる技術にはそのポリマーの主骨格の化学構造、感光基の種類等に応じて多数の種類があり、これらのことについては、例えば、第2回光反応・電子用材料研究会予稿集第6~14頁(1992年)に表により詳細に分類されている。

【0011】これらの種々の感光性ポリイミドの例としては、平本らによる特公昭59-52822号公報に示されたポリアミド酸に感光基をイオン結合させたもの、指田らによる高分子学会予稿集第39巻8号2397頁(1990年)に示されたポリアミド酸に反応性モノマーを混合する系、ネイダーらによる特開平3-220558号公報に開示されたポリアミド酸を一部分だけ感光基でエステル化したものを用いて水系で現像する系等があるが、これらのカルボン酸残基を含むポリイミド前駆

体を用いる系では感光性組成物の安定性が不十分であり条件が一定にならないためパターンの再現性が良くなく、解像度の良いポリイミドパターンが再現性良く得られない点、及び露光部が一部現像時に溶解して未露光部との溶解度差が十分にとれず、かつ現像後に露光部からのポリマーの溶出分が残って十分な解像度が出ない等の現象があつて、本発明の目的とする高精度のパターンを得るのに不適当である。従つて、本発明では上記のような問題の無いポリアミド酸エステルの化学構造を有するポリイミド前駆体について検討を行なつた。

【0012】ポリアミド酸エステルの化学構造を持つポリイミド前駆体を用いた感光性組成物は公知であり、例えばルブナーによるPhotograph. Sci. Eng. 1979年第23号303頁に記載されているもの、ポッティガー(M. T. Pottiger)らにより38th. Electric Components Conf. 315項(1988年)に示されたもの等が挙げられ、これらはいずれも末端エチレン結合を有する基である2-メタクリロイルオキシエチル基のみをエステル結合したポリアミド酸エステルを用いている。

【0013】また、ミネマラによる特開昭60-26033号公報には、2-メタクリロイルアミドエチル基をエステル結合したポリアミド酸エステルが示されている。また、末端エステル結合を有しない基をエステル結合したポリアミド酸エステルも公知であり、例えば、岡部らによる高分子学会予稿集第41卷第2号357頁に記載されており、この末端エチレン結合を有しない基をエステル結合したポリアミド酸エステルを感光性組成物に用いたものも松岡らによる特開昭61-293204号公報に記載されている。

【0014】ルブナーら及びポッティガーらによって示された組成物が、前に述べた現在半導体装置等に主に用いられている感光性ポリイミド前駆体組成物に近いものであるが、これらは前に述べたとおりポリイミドパターンの解像度及びポリイミド塗膜の伸度と耐久性の点でまだ満足すべきものではない。また上記のミネマラによるポリアミド酸エステルもポリマーの溶解性に問題があり、いまだ実用化されていない。また、松岡らによって示された組成物は露光による光架橋が不十分であるため感度が低く、同時に露光部が一部現像時に溶解して未露光部との溶解度差が十分にとれず、かつ現像後に露光部からのポリマー溶出分が残って十分な解像度が出ない等の問題点を有しており、いまだに実用に耐えるものではない。

【0015】さらに、近年、ポリアミド酸の化学構造を有する非感光性ポリイミド前駆体では熱膨張計数の小さい、即ち、残留応力の低いポリイミドを得るための分子構造設計が行なわれており、これは例えば高分子学会予稿集第34卷5号1154頁(1985年)に金城により詳細に報告されている。しかし、本願発明で検討した

ポリアミド酸エステルの化学構造のポリイミド前駆体においては、上記の場合と異なり、得られたポリイミドの残留応力は低くならないことが知られており、これについては、例えば、浅野らにより高分子学会予稿集第40卷10号3727頁(1991年)に開示されている。

#### 【0016】

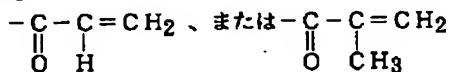
【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点に鑑みてこれらのポリアミド酸エステルの化学構造を持つ感光性ポリイミド前駆体組成物を改良することを試みた。その結果、まず、熱硬化して得られるポリイミドのイミド結合の濃度が一定の値以上であり、かつ、ポリイミド前駆体のアミド結合の濃度が一定の値以上であれば、驚くべきことに、ポリアミド酸エステルの化学構造を有するポリイミド前駆体からであつても残留応力の低いポリイミド塗膜が得られるということを見出した。また、ポリイミドのイミド結合の濃度が一定値以上になるとポリイミド塗膜の耐水性が悪化するため、使用できるイミド結合の濃度に適当な範囲が存在することも判明した。同時に、ポリイミド前駆体のアミド結合の濃度を上げていくと、これから得られるポリイミド塗膜のパターンの解像度、耐水性、伸度が向上するが、上げすぎると溶媒に対する溶解性が低下して感光性組成物に用いるのには不適当となるため、使用できるポリイミド前駆体のアミド結合の濃度にも適当な範囲が存在することが判明した。このように、ポリイミド前駆体のアミド結合濃度と熱硬化後のポリイミドのイミド結合濃度にそれぞれ最適な範囲が存在することが判明したが、両者はポリマーの骨格構造により互いに関連して決まる値であり、エステル結合した基が一定であれば互いに自由に設定できる値ではない。また、前記のルブナーらのように2-メタクリロイルオキシエチル基のみをエステル結合したポリアミド酸エステルを用いた場合にはアミド結合濃度とイミド結合濃度を両方とも最適範囲にするような分子構造は存在しない。そこで、得られるポリイミドの化学構造を変えずに、ポリイミド前駆体のアミド結合濃度を上げるため、本発明者らは、(1)エステル結合した側鎖にアミド結合を有する基を導入する、(2)エステル結合した側鎖に分子量の小さな基を導入してポリイミド前駆体の繰り返し単位の平均分子量を下げ、全体としてアミド結合の濃度を上げる、の2種の方法を用いることによりアミド結合濃度とイミド結合濃度を両方とも最適範囲にすることにより本発明を完成するに至った。ただし、上記(2)の方法を用いた場合に、感光性を有する側鎖基の濃度を下げすぎると感度及び解像度が十分に出ず好ましくないことも判明した。以上の結果により、従来用いられていたものよりもより高伸度で残留応力が低く、かつより耐水性の高いポリイミド塗膜のパターンを高い解像度で与えるという求められる特性を合わせ持つた新しい感光性ポリイミド前駆体及びそれを含有する感光性組成物を得ることができ、本発明を完成した。即ち、本

発明は、

(1) 下式〔1〕で示される繰り返し単位を有し、

【0017】

【化6】

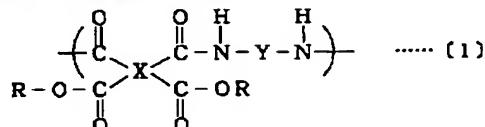
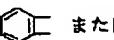
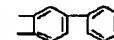
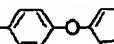


【0018】で表わされる化学構造基の濃度が0.8モル/ kg以上であり、かつアミド結合の濃度が3.3～5.0モル/ kgの範囲にあるポリマーであって、これを加熱硬化して得られる下式〔11〕で示される繰り返し単位を有するポリイミドのイミド結合の濃度が5.0～5.7モル/ kgの範囲にあることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体、

【0019】

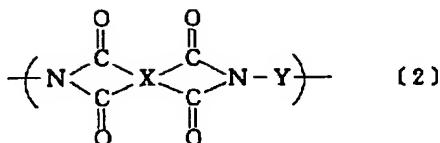
【0018】で表わされる化学構造基の濃度が0.8モル/ kg以上であり、かつアミド結合の濃度が3.3～5.0モル/ kgの範囲にあるポリマーであって、これを加熱硬化して得られる下式〔11〕で示される繰り返し単位を有するポリイミドのイミド結合の濃度が5.0～5.7モル/ kgの範囲にあることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体、

【化7】

(式中、Xは  または  から選ばれた4価の基、Yは  または  から選ばれた2価の基、Rは  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$   $\text{Z}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、  
 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$  および  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  から選ばれた1種あるいは2種以上の基、Zは $-\text{O}-$ または $-\text{N}^{\text{H}}-$ 、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基である。)

【0020】

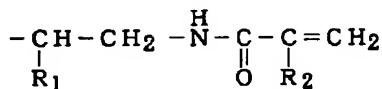
【化8】



(式中、X及びYは前と同じである。)

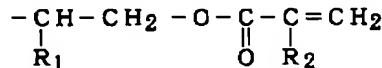
【0021】(2) Rが、

【化9】

(R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は前と同じである。)で表わされる基を10～40モル%含む請求項1記載のポリイミド前駆体、

【0022】(3) Rが、

【化10】

(R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は前と同じである。)で表わされる基を25～75モル%含み他は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ および $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 

から選ばれた1種あるいは2種以上の基である請求項1記載のポリイミド前駆体、

30 (4) (A) 請求項1記載のポリイミド前駆体、  
(B) 光重合開始剤、及び(C) 溶媒、を含むことを特徴とする感光性組成物、である。

【0023】本発明において、ポリアミド酸エスチルの化学構造を有するポリイミド前駆体の製造方法は既に知られている方法を用いることができ、例えば、前出のルブナーらが用いている方法、前出のポッティガーらが用いている方法、前出の松岡らが用いている方法、ミネマ(L. Minnema)らによるPolym. Eng. Sci. 1988年vol. 28, No. 12, 815頁に示された方法、松岡らによる特開昭61-127731号公報に記載された方法等を用いることができる。

【0024】これらの製造方法のうちでは、イオン性の不純物の含量が最も少なく、かつ予定されたポリアミド酸エスチルの化学構造が最も純度良く製造でき、このポリイミド前駆体を用いた感光性組成物の保存安定性が良好であることから、松岡らによる特開昭61-293204号公報に開示された製造方法が最も好ましい。本発明においてポリアミド酸エスチルの化学構造を有するポリイミド前駆体の製造原料としては、上記のいずれの製造方法においても、(1) テトラカルボン酸またはその誘導体、(2) ジアミンまたはその誘導体、及び(3)

アルコールまたはその誘導体の3種類を用い、その他、製造方法に応じては脱水縮合剤等を用いることもある。本発明におけるポリイミド前駆体の製造原料としては、前記のもののうち特定の化合物を用いる。

【0025】本発明に用いられるテトラカルボン酸またはその誘導体の化学構造には、合成反応に合理的に用いられるものであれば特に制限はないが、ポリマーの合成反応が無理なく実行できることからテトラカルボン酸二無水物を原料とすることが好ましく、その具体的な好ましい例としては、ピロメリット酸二無水物、または3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、これらは単独であるいは混合して用いることができる。

【0026】本発明に用いられるジアミンまたはその誘導体としては、例えばトリメチルシリル化ジアミン等を用いることもできるが、ジアミンそのものを用いることが最も簡単である。これらのジアミンの具体的な好ましい例としては、バラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、である。これらのジアミンは単独であるいは混合して用いることができる。本発明に用いるアルコールまたはその誘導体としては、例えば前記のミネマラによって示された活性アルコール誘導体等も用いることができるが、これらはアルコールから合成される化学構造を持っており、元の原料としてはアルコールを用いているとも言える。

【0027】本発明に用いるアルコールはまず第1のグループとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、2-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール及びアリルアルコール等があり、次に第2のグループとしては、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール、2-アクリロイルオキシエチルアルコール、1-メタクリロイルオキシ-2-ブロピルアルコール、及び1-ア\*

10 \*クリロイルオキシ-2-ブロピルアルコール等があり、次に第3のグループとしては、2-メタクリルアミドエチルアルコール、2-アクリルアミドエチルアルコール、1-メタクリルアミド-2-ブロピルアルコール及び1-アクリルアミドエチル-2-ブロピルアルコール等がある。これらのアルコールは単独で、或いは後述のアミド結合濃度、イミド結合濃度及び感光側鎖濃度の条件を満足するような比率で2種以上を混合して用いる。

【0028】これらのアルコールを用いる際に、第3のグループのアルコールをアルコール全体の10~40モル%用い、他は第1及び第2のグループのアルコールを用いるか、あるいは第1のグループのアルコールを25~75モル%と第2のグループのアルコールを75~25モル%混合して用いると、得られるポリイミド前駆体が後述のアミド結合濃度、イミド結合濃度及び感光側鎖の濃度の全条件を満足するようなテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの組み合わせを選びやすくなり、より高伸度で残留応力が低く、かつより耐水性の高いポリイミド塗膜のパターンを高い解像度で与えるという要望される特性を合わせ持った新しい感光性ポリイミド前駆体及び感光性組成物を得ることができるので、より好ましい。

【0029】本発明において、式(1)で示されたポリイミド前駆体のアミド結合濃度には制限があり、この制限を満足するように原料として用いる(1)テトラカルボン酸またはその誘導体、(2)ジアミンまたはその誘導体、及び(3)アルコールまたはその誘導体の比率が選ばれる。アミド結合濃度は以下のようにして計算される。

30 【0030】

【数1】

$$\text{アミド結合濃度} = \frac{2000}{A + B + 2C - 36} \times \left(1 + \frac{D}{100}\right) \quad [\text{モル/kg}]$$

【0031】ここで、

A: 用いたテトラカルボン酸二無水物の平均分子量

B: 用いたジアミンの平均分子量

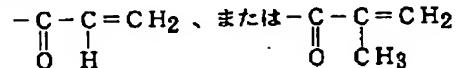
C: 用いたアルコールの平均分子量

D: 用いたアルコールにおける、第3のグループのアルコールの含有率(モル%)

アミド結合濃度は3.5~5.0モル/kgの範囲にあることが必要であり、アミド結合濃度が3.5モル/kg未満であると、そのポリイミド前駆体から得られるポリイミド塗膜の残留応力が大きく、かつパターン解像度、耐水性、伸度が低いので好ましくなく、また、アミド結合濃度が5.0モル/kgより大きいとポリイミド前駆体の溶媒への溶解性が不良となるため感光性組成物が安定に存在せず好ましくない。

【0032】本発明において、感光側鎖の濃度、すなわち、

【化11】



で表わされる化学構造基の濃度は0.8モル/kg以上であることが必要であり、この制限を満足するように原料として用いる(1)テトラカルボン酸またはその誘導体、(2)ジアミンまたはその誘導体、及び(3)アルコールまたはその誘導体の比率が選ばれる。感光側鎖の濃度は以下のようにして計算される。

【0033】

【数2】

$$\text{感光側鎖の濃度} = \frac{2000}{A+B+2C-36} \times \frac{D+E}{100} \quad [\text{モル}/\text{kg}]$$

E : 用いたアルコールにおける、第2のグループのアルコールの含有率 [モル%]

感光側鎖の濃度が0.8モル/kg未満であると、そのポリイミド前駆体から得られる感光性組成物の感度が低く、かつこれから得られるポリイミド塗膜のパターン解像度が低くなり好ましくない。

【0034】本発明において、式〔2〕で示されるポリイミドのイミド結合濃度には制限があり、この制限を満足するように原料として用いる（1）テトラカルボン酸またはその誘導体、（2）ジアミンまたはその誘導体、の比率が選ばれ、イミド結合濃度は以下のようにして計算される。

【数3】

$$\text{イミド結合濃度} = \frac{2000}{A+B-36} \quad [\text{モル}/\text{kg}]$$

イミド結合濃度は5.0～5.7モル/kgの範囲にあることが必要であり、イミド結合濃度が5.0モル/kg未満であると、このポリイミド前駆体から得られるポリイミド塗膜の残留応力が高いことから好ましくなく、また、イミド結合濃度が5.7モル/kgより大きいと、このポリイミド前駆体から得られるポリイミド塗膜の耐水性が悪いため好ましくない。

【0035】本発明の感光性組成物の光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン等のベンゾフェノン誘導体；2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のアセトフェノン誘導体；1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール等のベンジル誘導体；ベンゾインベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体；2, 6-ジ(4'-ジアジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、2, 6'-ジ(4'-ジアジドベンザル)シクロヘキサン等のアジド類；1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1-ブロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1-ブロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1-ブロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1-ブロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシブロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム等の

オキシム類が用いられるが、光感度の点でオキシム類が好ましい。これらの光重合開始剤の添加量は、前記のポリイミド前駆体100重量部に対し、1～15重量部が好ましい。

【0036】本発明の感光性組成物には、光感度向上のために反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を加えることができる。このような化合物としては、例えば1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、付加モル数2～20のポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及び上記のアクリレートまたは相当するメタクリレート、メタクリルアミド等がある。これらの化合物は、ポリイミド前駆体100重量部当り、1～30重量部の範囲で添加するのが好ましい。

【0037】次に、本発明の感光性組成物には、光感度向上のための増感剤を添加することができる。このような増感剤としては、例えばミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2, 5-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロベンタン、2, 6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、2, 6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、p-ジメチルアミノフェニルビフェニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、4-モルホリノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジ

エチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカブトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1,2-d)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレン等が挙げられ、感度の点で、メルカブト基を有する化合物と、ジアルキルアミノフェニル基を有する化合物を組み合わせて用いることが好ましく、これらは単独でまたは2ないし5種類の組み合わせで用いられ、その添加量は前記のポリイミド前駆体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。

【0038】また、本発明の感光性組成物には、基材との接着性向上のため接着助剤を添加することもできる。この接着助剤としては、例えばγ-アミノプロピルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシメチル-3-ビペリジノプロピルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)スクシンイミド、N-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)フタルアミド酸、ベンゾフェノン-3,3'-ビス(N-(3-トリエトキシシリル)プロピルアミド)-4,4'-ジカルボン酸、ベンゼン-1,4-ビス(N-(3-トリエトキシシリル)プロピルアミド)-2,5-ジカルボン酸等が用いられ、これらの接着助剤の添加量は前記のポリイミド前駆体100重量部に対し、0.5~10重量部の範囲が好ましい。

【0039】また、本発明の感光性組成物には、保存時の組成物溶液の粘度や光感度の安定性を向上させるために熱重合禁止剤を添加することができ、この熱重合禁止剤としては、例えばヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアシン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩等が用いられる。その添加量は、前記のポリイミド前駆体100重量部に対し、0.005~5重量部の範囲が好ましい。

【0040】本発明の感光性組成物における溶剤として

は、溶解性の点で極性溶媒が好ましく、例えばN,N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン等が用いられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで用いることができる。溶剤の使用量は前記のポリイミド前駆体100重量部に対し、100~400重量部の範囲が好ましい。

【0041】本発明において、感光性組成物を基材上に塗布する方法としては、例えば、スピニコーター、ペークーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷機等で塗布する方法、スプレークーターで噴霧塗布する方法等を用いることができる。塗膜の乾燥方法としては、風乾、オーブンまたはホットプレートによる加熱乾燥、真空乾燥等の方法が用いられる。こうして得られた塗膜は、コンタクトアライナー、ミラープロジェクション、ステッパー等の露光装置を用いて、紫外線光源等により露光され、次いで現像される。

【0042】現像に使用される現像液としては、ポリイミド前駆体に対する良溶媒と貧溶媒の組み合わせが好ましく、この良溶媒としては、N-メチルピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサン、γ-ブチロラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン等が、また、貧溶媒としてはトルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及び水等が用いられる。良溶媒に対する貧溶媒の割合は使用するポリマーの溶解性により調整され、各溶媒を数種類組み合わせて用いることができる。

【0043】現像は、従来知られているフォトレジストの現像方法、例えば回転スプレー法、パドル法、超音波処理を伴う浸せき法等の中から任意の方法を選んで行なうことができる。このようにして得られた組成物のパターンフィルムは加熱して感光成分を希散させ、ポリイミドに変換される。加熱変換させる方法としては、ホットプレートによるもの、オーブンを用いるもの、温度プログラムを設定できる昇温式オーブンを用いるもの等種々の方法を選ぶことができる。加熱変換させる際の雰囲気としては空気を用いても良く、空素、アルゴン等の不活性ガスを用いることができる。

【0044】本発明のポリイミド前駆体及びそれからなる感光性組成物を用いると、加熱硬化時の膜厚の減少率がルブナーらの従来品を用いた場合よりも小さくなり、また、得られたポリイミド塗膜はルブナーらの従来品よりも高密度となる。得られたポリイミド塗膜のパターンは従来の感光性ポリイミド前駆体組成物よりも高い解像度を示し、同時に高い伸度と高い耐水性を示し、かつ残留応力も低く、有用なものである。

【0045】

15

【作用】本発明のポリイミド前駆体はルブナーによつて示されたような既存のポリイミド前駆体と比較してポリマー上に存在する末端エチレン結合を有する基の濃度が低下しているものがある。このことは常識的には、露光時の光重合が少なくなり、架橋密度が低下し、その結果として露光部と未露光部の溶解度差が小さくなつて現像が困難になり、パターンの解像度をむしろ低下させるように思われるが、実際にはそうならず、驚くべきことに高い解像度でパターンを与える。ただし本発明の範囲外の、末端エチレン結合を有する基を25モル%未満しか用いない場合には感光性組成物の感度が低く解像度が悪いのは上の理由によるものと考えられる。

【0046】本発明において解像度が向上している理由として考えられるのは、(1)アミド結合濃度の上昇によって相対的に現像液に対する溶解度が低下したため、露光部と未露光部の溶解度差がとりやすくなつたためと考えられる。本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド塗膜の伸度及び耐水性が従来の組成物から得られたものよりも高くなり、残留応力が低くなる理由は明確ではないが、塗膜の密度が高くなつてないことから、ポリマーの分子配向に関係しているものと思われる。

【0047】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例中の溶液粘度及び加熱硬化後のポリイミド塗膜の残留応力は以下の方法によって求めた。

(1) 溶液粘度及び組成物粘度

試料の溶液をE型粘度計(東京計器製、VISONIC-E MD型)を用い、23℃において、粘度校正用標準液(昭和シェル石油製、JS2000)と比較することによって求めた。

(2) 残留応力の測定

370μ厚の3インチシリコンウエハーに実施例および比較例で得られた感光性組成物を硬化後の膜厚が1.0～1.5μmとなるように回転塗布し、90℃で1時間乾燥し、さらに、140℃2時間、400℃2時間加熱して、ポリイミドの塗膜を得た。冷却後、ウエハーの裏の中心部分3cmを接触式表面あらさ計(SLOAN社製、DEKTAKE II A)を用いて湾曲を測定した。

【0048】得られたほぼ弓形に近似できる図形の、弦の中心部分から弓までの距離を測定し、これをDとする。残留応力δは下記の式(1)で表される。

【数4】

$$\text{残留応力 } \delta = \frac{E}{3(1-V)} \cdot \frac{Ts^2}{D^2} \cdot \frac{\Delta}{T} \quad \dots \dots (1)$$

E : シリコンウエハーのヤング率

V : シリコンウエハーのボアソン比

D : 測定長

16

Ts : シリコンウエハーの厚み

T : 塗布膜厚(硬化後)

ここで、式(1)の第1項、第2項部分は、シリコンウエハ固有の値であるので、今回の測定では定数Kとなる。従つて、残留応力、δは下記の式(2)で表されることになる。

【0049】

【数5】

$$\delta = K \cdot \frac{\Delta}{T} \quad \dots \dots (2)$$

ここで、Kの値を計算すると、K=3.91 [kg/m<sup>2</sup>]となる。ついで塗膜に傷をつけ、同じ接触式表面あらさ計を用いて、塗布膜厚Tを測定し、T、Δ、Kより、式(2)に従つて残留応力δの値を得た。

【0050】(実施例1) 2リットル容のセバラブルプラスコにピロメリット酸二無水物87.2g、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール62.4g、エチルアルコール14.7g及びターブチロラクトン320m<sup>l</sup>を入れ、氷冷下、かきまぜながらビリジン64.2gを加えた。発熱終了後室温まで放冷し16時間放置した後、ジシクロヘキシルカルボジイミド166gをターブチロラクトン120m<sup>l</sup>に溶かした溶液を氷冷下、かきまぜながら40分間で加え、続いて4,4'-ジアミノジフェニルエーテル74.5gをターブチロラクトン150m<sup>l</sup>に懸濁したものを氷冷下、かきまぜながら60分間で加えた。室温で2時間かきまぜた後、エチルアルコール30m<sup>l</sup>を加えて1時間かきまぜ、ジメチルアセトアミド250m<sup>l</sup>とテトラヒドロフラン400m<sup>l</sup>を加えた後、沈殿を濾過により除いて得られた反応液を1.5リットルのエチルアルコールに加え、生成した沈殿を濾別した後、真空乾燥してポリマー粉末を得た。これをT-40と称する。T-40のN-メチルピロリドン中、30wt%溶液の粘度は23.1psであり、T-40のアミド結合濃度は3.48モル/kgと計算され、T-40の感応側鎖濃度は2.09モル/kgと計算された。

【0051】T-40を50g、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム2g、ミヒラーズケトン0.1g、ガアチレングリコールジアクリレート3g、2-メルカプトベンゾチアゾール1g、N-フェニルジエタノールアミン2g、3-メタクリロキシプロピルジメトキシシラン0.5g、2-ニトロソ-1-ナフトール0.02gをN-メチルピロリドン84.4gに溶解して感光性組成物を調製した。この組成物をWT-40と称する。WT-40の粘度は131psであり、WT-40から得られたポリイミド塗膜の残留応力は3.4kg/mm<sup>2</sup>であり、WT-40から得られたポリイミドのイミド濃度は5.24モル/kgであると計算された。

17

【0052】WT-40をシリコンウエハー上にスピンドル塗布し、80℃のオーブン内で80分間乾燥して40μm厚の塗膜を形成した。この塗膜にコンタクトアライナー（キャノン社製PLA501F型、250W超高压水銀灯）を用い、テストパターン付レチクルを、55cmHgの吸引圧でハードコンタクトして、100秒間露光した。このウエハーをシクロヘキサン/メタノール[49/1(v01/v01)]を現像液、イソプロピルアルコールをリソス液に用いて、現像機（大日本スクリーン製造社製、D-SPIN636型）でパドル現像を行ない、ポリイミド前駆体のパターンを得た。このウエハーを昇温プログラム式キュア炉（光洋リンドバーグ社製、VF-2000型）を用いて、窒素雰囲気下、200℃1時間、350℃3時間熱処理して膜厚23μmのポリイミドのパターンを得た。得られたポリイミドのパターンでは20μm角のバイヤホールが解像していた。

【0053】このウエハーのポリイミドフィルム上にエポキシ接着剤（昭和高分子社製、アラルダイスタンダード）を用いて直径2mmのピンを接着し、これを引張り試験機（クワッドグループ社製、セバスチャン5型）を用いて引きはがし試験を行なったところ、エポキシ樹脂が破断し、引きはがし応力は8kg/mm<sup>2</sup>以上であると測定された。上のウエハーをプレッシャークッカー中で133℃、2kg/mm<sup>2</sup>、100%RHの条件下に100時間放置した後、60℃で20分間乾燥し、次いで、先と同様にして引きはがし試験を行なったところ、引きはがし応力は6kg/mm<sup>2</sup>を保持しており、接着力の耐水性が十分であることがわかった。

【0054】また、以上のウエハーとは別にWT-40を同様に塗布、乾燥して得られた塗膜を全面露光した後、現像せずにそのまま同様の条件で熱処理して、ポリイミド塗膜を得、これをダイシングソー（ディスコ社製、DAD-2H16T型）を用いて3mm幅に切断し、20%フッ化水素酸を用いてウエハーから剥離することによってポリイミドのテープを作り、測定機（東洋ポールドウイン社製、TENSILON、UTM-II

10

20

30

18

-20型）を用いて機械物性の測定を行なったところ、引張強度14kg/mm<sup>2</sup>、伸度72%であった。このポリイミド塗膜と同じものをシリコンウエハー上でプレッシャークッカー中133℃、2kg/mm<sup>2</sup>、100%RHの条件下に100時間放置した後、60℃で20分間乾燥し、次いで同様にして機械物性の測定を行なったところ、引張強度12kg/mm<sup>2</sup>、伸度57%と十分な値を保持しており、機械物性の耐水性も十分であることがわかった。

【0055】（実施例2～4、比較例1～4）2-メタクリロイルオキシエチルアルコール（HEMA）及びエチルアルコール（EtOH）の量を変える以外は実施例1と同様にしてポリマー粉末を得た。ただし、実施例3、4、比較例1、4については、4, 4'ジアミノジフェニルエーテルを加えた直後にジメチルアセトアミド250mLを加えるという添加順序の変更を行なった。原料の量、得られたポリマーの名称、アミド結合濃度、感光側鎖濃度及びN-メチルビロリドン中30wt%溶液の粘度を表1に記す。次いで、N-メチルビロリドンの量以外は実施例1と同様のものを同様の量だけ用いて感光性組成物を調製した。組成物の名称、N-メチルビロリドンの量、組成物の粘度を表1に記す。

【0056】得られた感光性組成物（ワニス）から得られたポリイミド塗膜の残留応力及びイミド結合濃度を表2に記す。またこの組成物から実施例1と同様にしてそれぞれ40μm厚の塗膜を形成した。この塗膜から実施例1と同様にしてポリイミドのパターン及びテープを得た。得られたパターンの膜厚と解像していた最少のバイヤホールの大きさ（解像度）、及びプレッシャークッカー処理（PCT）前後の引きはがし応力、プレッシャークッカー処理（PCT）前後の機械物性、プレッシャークッカー処理（PCT）前後の伸度をそれぞれ実施例1と同様に測定し、結果をワニスの名称とともに表2に記す。

【0057】

【表1】

表 1

	HEMA (g)	EtOH (g)	ポリマー 名称	アミド 結合濃度 (mol/kg)	感光側鎖 濃度 (mol/kg)	30wt% 溶液 粘度 (ps)	組成物 名称	NMP 量 (g)	組成物 粘度 (ps)
実施例2	78	9.2	T-25	3.32	2.49	20.8	WT-25	82.2	122
実施例3	34.3	24.7	T-67	3.78	1.25	28.5	WT-67	88.5	127
実施例4	26	27.6	T-75	3.87	0.97	26.2	WT-75	86.2	127
比較例1	20.8	29.4	T-80	3.94	0.79	24.0	WT-80	85.2	125
比較例2	104	0	T-0	3.12	3.12	15.1	WT-0	76.6	125
比較例3	88.4	5.5	T-15	3.24	2.75	17.2	WT-15	78.5	130
比較例4	0	36.8	T-100	4.22	0	22.5	WT-100	84.0	130

【0058】

表 2

\* \* 【表2】

ワニスの 名称	残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	イミド結 合濃度 (mol/kg)	膜 厚 (μm)	解像度 (μm)	引きはがし応力 (kg/mm <sup>2</sup> )		機械強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		伸 度	
					PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後
WT-25	3.6	5.24	22	30	8	5	14	12	65	55
WT-67	3.3	5.24	24	20	>8	7	12	12	50	45
WT-75	3.2	5.24	23	25	>8	7	13	13	50	45
WT-80	2.9	5.24	25	35	>8	7	12	12	50	45
WT-0	4.0	5.24	21	40	6	1	13	7	35	3
WT-15	3.8	5.24	21	40	7	2	13	8	40	7
WT-100	2.7	5.24	26	50	>8	7	13	13	40	35

【0059】(実施例5~8、比較例5~7)2リットル容のセパラブルフラスコにビリジン64.2g、3',4',4'−ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)117.6g、 $\gamma$ −ブチロラクトン320m<sup>1</sup>及び表3に示された量の2−アクリロイルオキシエチルアルコール(HEA)及びアリルアルコールを入れ、40°Cで2時間かきませて均一な溶液を得た。次いで、実施例1と同様にしてジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、続いてパラフェニレンジアミン32.7gをN,N−ジメチルアセトアミド250m<sup>1</sup>に加えたものを氷冷下かきませながら40分間で加え、以下実施例1と同様に処理してポリマー粉末を得た。各ポリマーの名称、アミド結合濃度、感光側鎖濃度及びN−メチルビロリドン中30wt%溶液の粘度を表3に記す。

【0060】表3記載の各ポリマー50g、ベンゾフェノン3g、4',4'−ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン0.2g、ベンジルジメチルケタール2.5g、ベンタエリスリトールトリアクリレート4g、1−フェニル−5−メルカブトテトラゾール2g、 $\gamma$ −アミノブロピルトリメトキシシラン0.5g、エチレンジアミン四酢酸0.003g及び表3に記載した量のN−メチルビロリドン(NMP)から感光性組成物を調製した。各組成物の名称及び粘度を表3に記す。また各組成物の残留応力及びイミド結合濃度を表4に記す。

【0061】上記の各組成物をシリコンウエハー上にスピニ塗布し、ホットプレート上、100°Cで240秒乾燥して15μm厚の塗膜を形成した。この塗膜に縮少投影露光装置(ニコン社製ステッパー、NSR1505G 2A型、500W超高压水銀灯)を用いてテストパターンを各1.4秒間露光した。このウエハーをN−メチルビロリドン/キシレン/水(12/12/1(容量/容量/容量))を現像液、キシレン/イソプロピルアルコール(50/50(容量/容量))をリソス液に用いて実施例1と同様の装置でスプレー現像を行ない、ポリイミド前駆体のパターンを得た。このウエハーを実施例1と同様の装置で空素雰囲気下、140°C1時間、350°C1時間熱処理してポリイミドのパターンを得た。

【0062】また同様の方法で実施例1と同様にポリイミドのテープを得た。これらのサンプルについて、実施例1と同様の評価を行なった。得られたパターンの膜厚と解像していた最少のバイヤホールの大きさ(解像度)、及びプレッシャークッカー処理(PCT)前後の引きはがし応力、プレッシャークッカー処理(PCT)前後の機械物性、プレッシャークッカー処理(PCT)前後の伸度をそれぞれ実施例1と同様に測定し、結果をワニスの名称とともに表4に記す。

【0063】

【表3】

表 3

	HEA (g)	アリルア ルコール (g)	アミド 結合濃度 (モル/kg)	感光側鎖 濃度 (モル/kg)	ポリマ ー名称	30wt% 溶液 粘度 (cps)	組成物 名称	NMP 量 (g)	組成物 粘度 (cps)
実施例 5	69.6	11.6	3.51	2.64	U-25	18.3	XU-25	95	87.5
実施例 6	55.7	18.6	3.62	2.17	U-40	18.0	XU-40	95	36.5
実施例 7	30.6	31.1	3.84	1.27	U-67	16.9	XU-67	92	38.8
実施例 8	23.2	34.8	3.71	0.98	U-75	17.8	XU-75	95	36.0
比較例 5	92.8	0	3.34	3.34	U-0	20.3	XU-0	95	40.8
比較例 6	78.9	7.0	3.44	2.93	U-15	21.3	XU-15	97	39.0
比較例 7	13.9	37.4	4.00	0.60	U-85	20.0	XU-85	74	36.1

【0064】

\* \* 【表4】

表 4

ワニスの 名称	残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	イミド結 合濃度 (モル/kg)	膜 厚 (μm)	解像度 (μm)	引きはがし応力 (kg/mm <sup>2</sup> )		機械強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		伸 度	
					PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後
XU-25	3.6	5.46	7.8	8	6	5	16	14	30	20
XU-40	3.7	5.46	8.0	8	6	5	16	14	35	25
XU-67	3.4	5.46	8.3	8	6	6	16	14	45	40
XU-75	3.4	5.46	8.6	8	8	6	16	14	45	40
XU-0	4.2	5.46	7.3	15	5	1	16	13	20	5
XU-15	4.1	5.46	7.5	15	6	1	16	12	25	5
XU-85	3.2	5.46	9.0	25	8	6	16	14	45	40

【0065】(実施例9～15) 2リットル容のセパラブルフラスコにアーブチロラクトン260mL、ビリジン64.2g、メタクリル酸13.8gを入れ、氷冷下かきまぜながらジシクロヘキシルカルボジイミド33.

0gをアーブチロラクトン30mLに溶かした溶液を加え、次いでエタノールアミン9.8gをアーブチロラクトン30mLに溶かした溶液を加えて1時間放置することにより2-メタクリロイルオキシエチルアルコールを作った。これにビロメリット酸二無水物87.2g、及び表5に記載した量の2-メタクリロイルオキシエチルアルコール(HEMA)とエチルアルコール(EtOH)を加え、かきまぜながら発熱終了後室温まで放冷し、16時間放置した。以下は実施例1と同様にしてポリマー粉末を得た。

【0066】得られたポリマーの名称、アミド結合濃度、感光側鎖濃度及びN-メチルビロリドン中30wt%溶液の粘度を表5に記す。次いでN-メチルビロリドンの量以外は実施例1と同様のものを同様の量だけ用い

て感光性組成物を調製した。ただし、実施例9～11について2-ニトロソ-1-ナフトールを0.05gに増量した。組成物の名称、N-メチルビロリドン(NMP)の量、組成物の粘度を表5に記す。

【0067】得られた感光性組成物(ワニス)から得られたポリイミド塗膜の残留応力及びイミド結合濃度を表6に記す。またこの組成物から実施例1と同様にしてそれぞれ40μm厚の塗膜を形成した。この塗膜から実施例1と同様にしてポリイミドのパターン及びテープを得た。得られたパターンの膜厚と解像していた最少のバイホールの大きさ(解像度)、及びプレッシャークリッカーハー処理(PCT)前後の引きはがし応力、プレッシャークリッカーハー処理(PCT)前後の機械物性、プレッシャークリッカーハー処理(PCT)前後の伸度をそれぞれ実施例1と同様に測定し、結果をワニスの名称とともに表6に記す。

【0068】

【表5】

表 5

	HEMA (g)	E10H (g)	ポリマ ー 名 称	アミド 結合濃度 (mol/kg)	感光側鏡 濃度 (mol/kg)	30wt% 溶液 粘度 (ps)	組成物 名 称	NMP 量 (g)	組成物 粘度 (ps)
実施例9	83.2	0	2T-0	3.74	3.12	24.8	W2T-0	85.0	113
実施例10	67.6	5.5	2T-15	3.89	2.75	23.1	W2T-15	84.0	120
実施例11	62.4	7.3	2T-20	3.95	2.63	20.8	W2T-20	82.3	123
実施例12	57.2	9.2	2T-25	4.00	2.51	20.8	W2T-25	82.0	122
実施例13	41.6	14.7	2T-40	4.18	2.09	27.9	W2T-40	86.0	125
実施例14	13.5	24.7	2T-67	4.54	1.25	26.3	W2T-67	88.0	130
実施例15	0	29.4	2T-80	4.73	0.80	25.0	W2T-80	85.0	125

【0069】

\* \* 【表6】

表 6

ワニスの 名 称	残 留 応 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	イ ミ ド 結 合 濃 度 (mol/kg)	膜 厚 (μm)	解 像 度 (μm)	引 き は が し 応 力 (kg/mm <sup>2</sup> )		機 械 強 度 (kg/mm <sup>2</sup> )		伸 度	
					PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後
W2T-0	3.6	5.24	21	20	8	8	13	12	40	30
W2T-15	3.5	5.24	22	20	8	8	13	12	45	40
W2T-20	3.4	5.24	23	20	8	8	13	12	60	50
W2T-25	3.4	5.24	22	15	>8	>8	13	13	70	70
W2T-40	3.2	5.24	22	10	>8	>8	13	13	65	65
W2T-67	2.9	5.24	23	10	>8	>8	13	13	70	70
W2T-80	2.6	5.24	20	20	>8	8	12	12	50	45

【0070】(実施例16、17) メタクリル酸6.9g、ジシクロヘキシルカルボジイミド16.5g、エタノールアミンを4.9gを用いる以外は実施例9と同様にして2-メタクリロイルオキシエチルアルコールを作った。次いで2-メタクリロイルオキシエチルアルコールを52.0g用いる以外は実施例13と同様にしてポリマー粉末を得た。これを1T-40と称する。またメタクリル酸27.6g、ジシクロヘキシルカルボジイミド66.0g、エタノールアミン19.6gを用いる以外は実施例9と同様にして2-メタクリロイルオキシエチルアルコールを作った。次いで2-メタクリロイルオキシエチルアルコールを20.8g用いる以外は実施例13と同様にしてポリマー粉末を得た。これを4T-40と称する。

【0071】得られたポリマーの名称、アミド結合濃度、感光側鏡濃度及びN-メチルビロリドン中30wt%溶液の粘度を表7に記す。次いでN-メチルビロリドンの量以外は実施例1と同様のものを同様の量だけ用い

て感光性組成物を調製した。組成物の名称、N-メチルビロリドン(NMP)の量、組成物の粘度、を表7に記す。

【0072】得られた感光性組成物(ワニス)から得られたポリイミド塗膜の残留応力及びイミド結合濃度をを表8に記す。またこの組成物から実施例1と同様にしてそれぞれ40μm厚の塗膜を検出した。この塗膜から実施例1と同様にしてポリイミドのパターン及びテープを得た。得られたパターンの膜厚と解像していた最少のパイホールの大きさ(解像度)、及びプレッシャークッカー処理(PCT)前後の引きはがし応力、プレッシャークッカー処理(PCT)前後の機械物性、プレッシャークッカー処理(PCT)前後の伸度をそれぞれ実施例1と同様に測定し、結果をワニスの名称とともに表8に記す。

【0073】

【表7】

表 7

	ポリマー 名称	アミド 結合濃度 (モル/kg)	感光側鎖 濃度 (モル/kg)	30wt% 溶液 粘度 (cps)	組成物 名称	NMP 量 (g)	組成物 粘度 (cps)
実施例16	1T-40	3.83	2.09	25.0	W1T-40	84.5	122
実施例17	4T-40	4.88	2.09	28.5	W4T-40	88.5	125

【0074】

\* \* 【表8】

表 8

ワニスの 名称	残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	イミド結 合濃度 (モル/kg)	膜 厚 (μm)	解像度 (μm)	引きはがし応力 (kg/mm <sup>2</sup> )		機械強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		伸 度	
					PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後
W1T-40	3.4	5.24	23	15	8>	8>	13	13	70	65
W4T-40	3.0	5.24	23	10	8>	8>	13	13	70	70

【0075】(比較例8) メタクリル酸34.5g、ジシクロヘキシルカルボジイミド82.5g、エタノールアミン24.5gを用い、HEMAを10.4g用いる以外は実施例13と同様にしてポリマー粉末を得た。これを5T-40と称する。得られたポリマーのアミド結合濃度は5.23と計算された。5T-40はN-メチルビロリドンに対して室温で不溶であり、感光性組成物は得られなかった。

【0076】(実施例18、比較例9) ビロメリット酸※

表 9

	PMDA (g)	BTDA (g)	ポリマー 名称	アミド 結合濃度 (モル/kg)	感光側鎖 濃度 (モル/kg)	30wt% 溶液 粘度 (cps)	組成物 名称	NMP 量 (g)	組成物 粘度 (cps)
実施例18	69.8	25.6	BT-2	3.39	2.03	20.2	WBT-2	82	125
比較例9	52.3	51.5	BT-4	3.30	1.98	17.8	WBT-4	79	122

【0078】

★ ★ 【表10】

表 10

ワニスの 名称	残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	イミド結 合濃度 (モル/kg)	膜 厚 (μm)	解像度 (μm)	引きはがし応力 (kg/mm <sup>2</sup> )		機械強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		伸 度	
					PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後
WBT-2	3.4	5.04	24	20	>8	>8	13	13	65	60
WBT-4	5.0	4.85	25	25	>8	>8	13	13	70	65

【0079】(実施例19、比較例10) BPDAを140同様に表11、12に示した。

17.6g用いる変わりにBPDAとPMDAを表11

に示した量用いる以外は実施例6と同様にしてポリマー

粉末を得た。次いで実施例6と同様に評価した。結果を

【0080】

【表11】

	PMDA (g)	BTDA (g)	ポリマー 名称	アミド 結合濃度 (モル/kg)	感光側鎖 濃度 (モル/kg)	30wt% 溶液 粘度 (cps)	組成物 名称	NMP 量 (g)	組成物 粘度 (cps)
実施例19	17.4	94.1	PU-2	3.73	2.24	20.4	XPU-2	95	40.2
比較例10	34.9	70.6	PU-4	3.84	2.30	23.8	XPU-4	90	38.0

【0081】

\* \* 【表12】

表 12

ワニスの 名称	残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	イミド結 合濃度 (mol/kg)	膜 厚 (μm)	解像度 (μm)	引きはがし応力 (kg/mm <sup>2</sup> )		機械強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		伸 度	
					PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後	PCT 前	PCT 後
XPU-2	3.4	5.70	7.8	8	5	3	16	11	25	15
XPU-4	3.0	5.96	7.6	8	4	0	16	-	15	0

【0082】 (参考例1) T-0, T-15, T-2  
5, T-40, T-67, T-80, T-100をそれ  
ぞれN-メチルピロリドンに30wt%濃度で溶解させ  
溶液とした。それぞれをシリコンウエハー上にスピンド  
布し、80℃のオーブン中で40分間乾燥することによ  
ってポリイミド前駆体のフィルムを得た。このフィルム  
を剥離した後、四塩化炭素/キシレン系で作成した密度  
勾配管中に投入してそれぞれのフィルムの密度を測定し  
た。測定値(単位g/cm<sup>3</sup>)はT-0が1.32  
8、T-15が1.331、T-25が1.333、T  
-40が1.337、T-67が1.344、T-80  
が1.348、T-100が1.355であった。

【0083】 (参考例2) 2T-0, 2T-15, 2T  
-20, 2T-25, 2T-40, 2T-67, 2T-  
80, 1T-40, 4T-40について、参考例1と同

様にして密度を測定した。測定値は、2T-0が1.3  
31、2T-15が1.332、2T-20が1.33  
4、2T-25が1.338、2T-40が1.34  
2、2T-67が1.349、2T-80が1.35  
4、1T-40が1.339、4T-40が1.345  
であった。

## 【0084】

【発明の効果】 本発明のポリイミド前駆体及び感光性組  
成物を用いると、従来用いられていた感光性ポリイミド  
組成物から得られるポリイミド塗膜よりも高い伸度と、  
より高い耐水性と、より低い残留応力を持つポリイミド  
塗膜を、より高い解像度で得ることができ、半導体装  
置、多層配線基板等の電気、電子材料の製造用として新  
しい有用な素材を与えるものである。